

SÉRIE A, N° 300

N° D'ORDRE

955.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. P. LEBEAU.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LE GLUCINIUM ET SES COMPOSÉS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 29 juin 1898, devant la Commission d'Examen.

MM. TROOST, *Président.*
LIPPMANN, *Examineurs.*
DITTE, }

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1898



Digitized by the Internet Archive
in 2026

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. P. LEBEAU.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LE GLUCINIUM ET SES COMPOSÉS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 29 juin 1898, devant la Commission d'Examen.

MM. TROOST, *Président.*
LIPPMANN, } *Examineurs.*
DITTE, }



PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES
DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

—
1898

UNIVERSITÉ DE PARIS.

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS.

	MM.	
Doyen.....	DARBOUX, Professeur...	Géométrie supér.
Professeur honoraire..	HERMITE.	
	DE LACAZE-DUTHIERS.	Zoologie, Anatomie, Physiol. comparée.
	TROOST	Chimie.
	FRIEDEL.....	Chimie organique.
	LIPPMANN.....	Physique.
	HAUTEFEUILLE	Minéralogie.
	BOUTY.....	Physique.
	APPELL.....	Mécanique rationn.
	DUCLAUX.....	Chimie biologique.
	BOUSSINESQ.....	Calcul des probabi- lités, Physique ma- thématique.
	PICARD	Analyse supérieure et Algèbre supér.
Professeurs.....	POINCARÉ.....	Astronomie mathé- matique et Méca- nique céleste.
	Yves DELAGE.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. comparée.
	BONNIER.....	Botanique.
	DASTRE.....	Physiologie.
	DITTE.....	Chimie.
	MUNIER-CHALMAS	Géologie.
	GIARD	Zoologie, Évolution des êtres organisés.
	WOLF.....	Astronomie phys.
	KOENIGS.....	Mécanique phys. et expérimentale.
	VÉLAIN	Géographie phys.
	GOURSAT.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	CHATIN	Zoologie, Anatomie, Physiol. comparée.
Professeurs adjoints..	PELLAT.....	Physique.
	PUISEUX.....	Mécanique et Astro- nomie.
Secrétaire.....	FOUSSEREAU.	

A

MONSIEUR HENRI MOISSAN,

MEMBRE DE L'INSTITUT.

Témoignage de profonde reconnaissance,

P. LEBEAU.

PREMIÈRE THÈSE.

RECHERCHES

SUR

LE GLUCINIUM

ET

SES COMPOSÉS.

GÉNÉRALITÉS.

La découverte de l'oxyde de glucinium a été faite par Vauquelin en 1798 ⁽¹⁾.

A la suite d'une observation de Haüy, sur la grande conformité de structure et de propriétés que présentaient le beryl et l'émeraude, alors considérés comme deux espèces minéralogiques différentes, Vauquelin entreprit l'analyse de ces deux minéraux et put les identifier. Ce travail analytique permit au savant chimiste de découvrir un nouvel oxyde métallique auquel il donna le nom de *glucine*. Il en fit connaître les principales propriétés et indiqua un moyen de le séparer de l'alumine qui l'accompagne dans l'émeraude.

(1) VAUQUELIN, *De l'aigue-marine ou beryl, et découverte d'une terre nouvelle dans cette pierre* (*Annales de Chim. et de Phys.*, 1^{re} série, t. XXVI, p. 155.

Après Vauquelin, un certain nombre de savants étudièrent les propriétés de la glucine et de ses composés, sans qu'aucun fait saillant vint enrichir son histoire. Citons toutefois une tentative infructueuse de Humphry Davy (¹), qui chercha à isoler le métal de cette nouvelle base, en appliquant sa méthode si féconde d'électrolyse.

En 1828, Wœhler (²) et Bussy (³) obtinrent presque simultanément le glucinium, en faisant réagir le potassium sur le chlorure de glucinium, qu'ils préparaient par l'action d'un courant de chlore sur un mélange de glucine et de charbon. Ils le décrivirent comme une poussière gris foncé ou brune, prenant l'éclat métallique sous le brunissoir. Ils indiquèrent en outre quelques-unes de ses propriétés chimiques.

Debray (⁴) publia, en 1855, le travail le plus complet qui ait été fait sur le glucinium. Il remplaça, dans la préparation du métal, le potassium par le sodium, sur lequel il faisait réagir la vapeur du chlorure. La réaction, utilisée par Debray, se retrouve d'ailleurs dans tous les procédés publiés ultérieurement, qui n'en sont que des variantes expérimentales.

Dans ces dernières années, à cause de la manipulation difficile du chlorure de glucinium, on a tenté de lui substituer les fluorures doubles du glucinium et des métaux alcalins (⁵).

Malgré tous les essais tentés pour obtenir le glucinium

(¹) DAVY, *Recherches électrochimiques* (*Annales de Chim. et de Phys.*, 1^{re} série, t. LXXV, p. 148).

(²) WÖHLER, *Sur le glucinium et l'yttrium* (*Ann. de Pogg.*, t. XIII, p. 577).

(³) BUSSY, *Préparation du glucinium* (*Journal de Chim. médicale*, t. IV, p. 453).

(⁴) DEBRAY, *Du glucinium et de ses composés* (*Annales de Chim. et de Phys.*, 4^e série, t. XLIV, p. 5).

(⁵) KRÜSS et MORAHT, *Annalen der Chemie*, t. CCLX; p. 161.

pur, la préparation de ce métal est restée une opération délicate. En outre, les différents chimistes qui s'en sont occupés ne sont point d'accord sur les propriétés physiques et chimiques qui lui sont attribuées. De nouvelles recherches sur ce sujet nous ont paru nécessaires.

Les sels de glucinium sont assez bien connus. Plusieurs d'entre eux ont été obtenus très purs et parfaitement cristallisés. Au contraire, ses composés binaires sont bien moins étudiés et certains n'ont pas encore été préparés.

Le glucinium a cependant déjà donné lieu à d'ardentes discussions parmi les savants. Dès les premiers essais de classification des éléments et surtout depuis l'apparition des théories de M. Mendeleeff, on peut dire que la plupart des chimistes qui se sont occupés du glucinium ont eu surtout comme objectif la recherche des analogies ou des différences que pouvait présenter ce métal avec les métaux auprès desquels il se trouvait classé. Sa valence a été très discutée et l'est encore, bien que les expériences récentes faites sur ce sujet permettent d'admettre sa bivalence.

Dès le début de nos recherches, nous avons été frappé par les caractères vraiment spéciaux que présentent le glucinium et ses combinaisons, et par la difficulté que présente son classement en se basant sur des caractères moins abstraits que la valence. Nous avons alors été conduit à donner présentement à nos recherches un caractère purement expérimental et en dehors de toute idée préconçue sur la place que doit occuper le glucinium dans la liste des corps simples.

L'emploi du four électrique de M. Moissan nous a fourni un nouveau moyen d'investigation et nous a, en outre, permis de préparer une quantité de glucine suffisante pour entreprendre un travail de longue haleine.

Je suis heureux de pouvoir exprimer ici ma profonde gratitude à mon cher maître, M. Henri Moissan, dans le

laboratoire duquel j'ai effectué ces recherches, et qui n'a cessé de me prodiguer ses encouragements et ses bienveillants conseils.

Nous diviserons le présent Travail en quatre Parties :

1° Analyse et traitement de l'émeraude. Extraction et purification de la glucine.

2° Propriétés de la glucine pure. Action des réducteurs. Carbure de glucinium. Borocarbure de glucinium.

3° Composés halogénés de glucinium.

4° Préparation électrolytique et propriétés du glucinium cristallisé. Alliages de glucinium.

PREMIÈRE PARTIE.

ANALYSE ET TRAITEMENT DE L'ÉMERAUDE. EXTRACTION ET PURIFICATION DE LA GLUCINE.

Le glucinium se rencontre toujours dans la nature sous forme de combinaisons oxygénées et surtout à l'état de silicates complexes. Le minéral le plus répandu renfermant une quantité notable de glucinium est l'émeraude ou béryl $6\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{GlO}$. Bien que le traitement de ce silicate, difficilement attaquable, soit assez pénible, nous l'avons choisi de préférence aux autres minerais de glucinium à cause de son abondance relative.

Nous avons employé l'émeraude commune, provenant de la commune de Chanteloube (Haute-Vienne). Cette émeraude se présente en fragments plus ou moins bien cristallisés, volumineux et généralement peu colorés.

Nous en avons fait tout d'abord l'analyse complète, afin de bien reconnaître les impuretés que nous aurions à éliminer dans la suite de nos traitements. Cette analyse nous a permis d'indiquer l'existence de quelques substances qui n'avaient pas encore été signalées dans l'émeraude de

Limoges, notamment le manganèse, l'acide phosphorique, l'acide titanique et le fluor libre.

Analyse de l'émeraude. — L'analyse a été faite sur un échantillon moyen, provenant de 30^{kg} d'émeraude triée avec soin et pulvérisée.

Nous avons dosé la silice directement en prenant quelques précautions, que nous croyons utile d'indiquer. Le minéral était attaqué par huit à dix fois son poids de potasse pure, au creuset d'argent, en chauffant doucement jusqu'à fusion tranquille. Le liquide est coloré en vert par le manganèse; on portait ensuite au rouge sombre et l'on arrêtait l'opération lorsque la matière se solidifiait partiellement en prenant une teinte brune. Le contenu du creuset était repris par de l'acide chlorhydrique étendu, et le liquide filtré évaporé au bain-marie. L'attaque était toujours complète; il ne restait, comme matière insoluble, qu'une très petite quantité d'argent provenant du creuset.

Il est indispensable d'insolubiliser la silice au bain-marie ou à une température peu supérieure à 100°, de façon à éviter la teinte rosée que prend la silice par suite de la décomposition partielle du chlorure de fer. Nous avons constaté qu'à une température plus élevée une partie parfois assez notable de la silice redevenait soluble dans les acides. Il est vraisemblable que cette silice, chauffée au-dessus de 100°, peut se combiner avec les bases provenant de la décomposition des chlorures hydratés et fournir des combinaisons attaquables par les acides étendus.

Pour doser les bases, nous avons éliminé la silice sous forme de fluorure de silicium, en reprenant directement le produit de l'attaque à la potasse par l'acide fluorhydrique, ensuite par l'acide sulfurique.

La séparation de la glucine et de l'alumine a été faite par le carbonate d'ammonium; la méthode par la potasse

indiquée par MM. Hautefeuille et Perrey ⁽¹⁾, pour l'analyse de leur émeraude artificielle, nous ayant paru beaucoup plus délicate, par suite du rôle considérable qu'y joue la concentration des liqueurs. Toutefois, pour avoir des résultats satisfaisants avec la méthode que nous avons suivie, il faut avoir soin de précipiter d'abord les deux oxydes par l'ammoniaque et de n'ajouter le carbonate d'ammonium que vingt-quatre heures après au minimum; l'alumine a perdu son aspect gélatineux et a cessé d'être soluble en petite quantité dans le carbonate d'ammonium.

Les alcalis ont été dosés en attaquant l'émeraude par l'acide fluorhydrique gazeux au rouge sombre et reprenant les fluorures par l'acide sulfurique.

L'acide phosphorique a été isolé par le molybdate d'ammonium. Sa présence avait déjà été constatée dans une émeraude par F. Robinson ⁽²⁾.

On trouve dans certains cristaux d'émeraude des veines d'une matière de couleur foncée, à reflets rougeâtres, qui, lorsqu'on vient à les pulvériser, dégagent une odeur d'ozone très prononcée. L'acide sulfurique concentré et chaud attaque cette substance en donnant aussi cette odeur d'ozone. MM. H. Becquerel et H. Moissan ⁽³⁾ ont déjà montré, à propos de la fluorine de Quincié, que ce phénomène était dû à la présence du fluor libre.

Cet ozone doit être également attribué, dans le cas de l'émeraude, à l'existence du fluor libre ou d'un perfluorure instable se décomposant par la pulvérisation. Nous avons pu mettre le fluor en évidence, en traitant le minéral gros-

(1) HAUTEFEUILLE et A. PERREY, *Sur les combinaisons silicatées de la glucine* (*Annales de Chimie et de Physique*, 6^e série, t. XX, p. 447).

(2) F. ROBINSON, *Chem. News*, t. LXVI, p. 297.

(3) H. BECQUEREL et H. MOISSAN, *Étude de la fluorine de Quincié* (*Comptes rendus*), t. CXI, p. 669.

sièrement pulvérisé par l'acide sulfurique bouilli; les gaz produits attaquent le verre avec facilité.

En appliquant les procédés que nous venons d'exposer, nous avons trouvé pour l'émeraude la composition suivante :

	I.	II.
Perte au rouge.....	1,46	1,41
Silice	66,06	65,80
Alumine.....	16,10	16,40
Glucine.....	14,33	14,21
Oxyde de fer Fe^2O^3	1,2	0,9
Oxyde de manganèse Mn^3O^4 ..	0,13	0,11
Magnésie.....	0,55	0,61
Chaux.....	0,17	0,09
Alcalis (sulfates 0,16).....	»	»
Acide titanique.....	Traces.	Traces.

L'examen spectral des alcalis ne nous a permis que de déceler le potassium et le sodium.

Traitement de l'émeraude au four à vent. — Les procédés utilisés pour extraire la glucine de l'émeraude sont nombreux, mais pour la plupart assez pénibles, ce minéral étant inattaquable par les acides et renfermant une forte proportion de silice. La présence de ce dernier corps, compliquant toujours la séparation des oxydes métalliques, nous avons choisi de préférence un procédé permettant de l'éliminer, dès le début du traitement, à l'état de fluorure de silicium.

Wöhler a employé souvent pour l'attaque des minéraux silicatés l'acide fluorhydrique produit en présence même du minéral pulvérisé par l'action de l'acide sulfurique sur le fluorure de calcium. Lorsque l'on applique ce procédé au traitement de l'émeraude, on constate qu'il est difficile d'obtenir une attaque complète, surtout en opérant avec des quantités un peu notables de matière. On remédie à cet inconvénient en fondant d'abord l'émeraude avec le fluorure de calcium. A cet effet, on chauffe au

feu de coke, dans un grand creuset de plombagine, pouvant contenir 5^{kg} à 6^{kg}, un mélange de 1 partie d'émeraude et de 2 parties de fluorure de calcium. Lorsque la masse est fluide on la coule dans un baquet rempli d'eau, la matière se solidifie en restant poreuse et facile à réduire en poudre. Après pulvérisation, la substance est traitée par l'acide sulfurique ordinaire du commerce; l'attaque est très vive et doit être faite à froid. Il est commode d'opérer dans une grande terrine en grès. Lorsque le dégagement de fluorure de silicium a cessé, on chauffe au bain de sable, jusqu'à apparition de fumées blanches abondantes d'acide sulfurique. On peut alors projeter la masse par petites portions dans l'eau; les sulfates d'alumine, de glucine et de fer entrent en solution, et il se forme un dépôt blanc de sulfate de calcium. On décante ce liquide, on lave le précipité et l'on concentre la solution. L'excès d'acide est ensuite saturé partiellement par du carbonate de potasse et on laisse refroidir; il se dépose en abondance de l'alun qui sépare ainsi la majeure partie de l'alumine.

Les eaux-mères séparées de l'alun sont saturées par l'ammoniaque et additionnées d'un excès de carbonate d'ammonium; on laisse en contact plusieurs jours en agitant fréquemment. La solution filtrée abandonne à l'ébullition un carbonate impur de glucinium sur la purification duquel nous reviendrons plus loin.

Traitement de l'émeraude au four électrique. — L'emploi du four électrique nous a fourni un autre procédé rapide de traitement de l'émeraude. Ce minéral, chauffé dans un tube de charbon disposé dans le four électrique à tube de M. Moissan, fond facilement et ne tarde pas à se décomposer. Il se dégage des vapeurs abondantes constituées au début par de la silice presque pure; en même temps l'extrémité non chauffée du tube se remplit d'un feutrage laineux de silice distillée. Lorsque, après l'expérience, on examine les dépôts se rapprochant

de la partie chauffée, on constate que leur teneur en silice diminue, tout en restant supérieure à la quantité renfermée normalement dans l'émeraude; par contre, la partie la plus fixe ne renferme guère que la moitié de la silice de l'émeraude, soit 30 pour 100 en moyenne.

Si l'on opère dans un creuset et que l'on arrête la chauffe lorsque le dégagement de silice, fort abondant au début, commence à se ralentir, il reste une matière fondue, renfermant toujours une petite quantité de chaux provenant du four et possédant la propriété de se pulvériser en refroidissant à la façon du bichromate de potassium fondu. Ce silicate, plus basique que l'émeraude et résultant de la distillation, à la température du four électrique de la moitié environ de la silice contenue dans ce minéral, est directement attaquable par les acides. On peut, par exemple, le décomposer par l'acide fluorhydrique et l'acide sulfurique et obtenir une solution de sulfates que l'on traitera comme il a été indiqué plus haut.

Traitement industriel de l'émeraude. — Si, dans l'expérience citée plus haut, on chauffe plus longtemps le tube, soit huit à dix minutes, avec un courant de 950 ampères sous 45 à 50 volts, la décomposition de l'émeraude est totale. La majeure partie de la silice distille, et il reste dans le tube une masse fondue, d'aspect métallique, constituée par un mélange de carbures d'aluminium et de glucinium, d'un peu de siliciure de fer et de siliciure de carbone. Cette substance s'attaque par les acides étendus en donnant une solution renfermant l'alumine et la glucine. En reprenant par l'acide fluorhydrique il était même possible d'obtenir une solution relativement pure de fluorure de glucinium, le fluorure d'aluminium étant insoluble dans ces conditions.

Lorsque l'on additionne l'émeraude de la moitié de son poids de charbon, on arrive plus rapidement à une réduction complète. Dans ces essais la silice était complète-

ment éliminée, soit par volatilisation, soit par suite de la formation de siliciure de carbone, corps presque aussi inattaquable que le diamant. Ces conditions, visiblement avantageuses, nous ont conduit à tenter quelques expériences industrielles portant sur 100^{kg} d'émeraude. Pour ces essais, M. Bullier a bien voulu mettre à notre disposition l'un de ses fours à carbure de calcium; nous l'en remercions vivement.

1° On a mélangé 100^{kg} d'émeraude pulvérisée avec 50^{kg} de coke. La matière placée dans un four à carbure a été chauffée pendant une heure environ avec un courant de 1500 ampères. L'opération a dû être interrompue par suite d'un accident survenu à la machine dynamo-électrique, actionnant le four. Le temps de chauffe ayant paru tout d'abord suffisant, l'expérience n'a pas été continuée. La substance formait deux couches: l'une supérieure était constituée par une masse fondue siliceuse, inattaquable par les acides et présentant une composition variable, suivant que l'échantillon analysé était prélevé à la partie externe ou à la partie centrale de la masse. Nous n'avons dosé dans cette matière que la silice, l'alumine et la glucine. Voici les résultats obtenus :

	Partie	
	centrale.	externe.
Silice	53,82	58,21
Alumine.....	20,53	19,65
Glucine	13,92	12,43

La majeure partie de la glucine est donc restée dans cette matière.

La couche inférieure présentait nettement une cassure cristalline et avait à peu près l'éclat et la couleur du silicium cristallisé. La poussière obtenue par la pulvérisation d'un fragment au mortier d'agate présentait, dans les par-

ties les plus ténues une certaine transparence avec la coloration brune que l'on observe dans les lames minces de silicium; on observait en outre quelques débris de cristaux de siliciure de carbone.

Nous avons fait l'analyse de ce produit et nous y avons recherché le silicium libre dont l'aspect nous semblait indiquer l'existence.

Un échantillon bien débarrassé des produits non réduits a été analysé. Nous avons obtenu les chiffres suivants :

	I.	II.
Silicium total.....	64,1	64,5
Fer	16,1	15,9
Aluminium	15,4	14,7
Glucinium.....	2,3	1,6
Cuivre	1,1	1,3

La présence du cuivre est évidemment accidentelle et provient du four électrique. Pour rechercher et isoler le silicium, nous avons traité la substance par l'acide fluorhydrique et par l'acide sulfurique; après lavage à l'eau, il reste une notable quantité de matière insoluble cristalline. Ce résidu est formé de silicium cristallisé renfermant environ 1 pour 100 de siliciure de carbone, que l'on peut isoler au moyen d'un traitement par le mélange d'acide nitrique et d'acide fluorhydrique.

2° Si cet essai nous a fourni quelques faits intéressants concernant l'action de la chaleur et du charbon sur un silicate naturel tel que l'émeraude, et nous a conduit à envisager la possibilité d'une préparation industrielle du silicium, nous n'avons, en revanche, rien obtenu comme production de glucine. Nous avons alors préparé une nouvelle expérience. Afin de nous placer dans les meilleures conditions possibles et d'obtenir plus facilement un bain liquide, nous avons substitué au charbon un réducteur

plus énergique, le carbure de calcium. M. Moissan ⁽¹⁾ vient de démontrer qu'un très grand nombre de substances oxygénées, et notamment les oxydes métalliques, sont facilement réduits par ce composé.

On a mélangé environ 50^{kg} d'émeraude finement pulvérisée avec 58^{kg} de carbure de calcium également pulvérisé. Le tout a été placé dans un four à carbure de calcium et chauffé pendant une heure et demie par un courant de 1500 ampères environ. Après ce temps de chauffe, on a laissé refroidir et l'on a ensuite retiré du four une masse fondue, d'apparence homogène, du poids de 31^{kg}, 500, et environ 48^{kg}, 200 de mélange encore pulvérisé n'ayant pas subi l'action calorifique. Ces 31^{kg}, 500 de matière fondue correspondent à 20^{kg}, 900 d'émeraude. Cette matière présente une teinte gris verdâtre. Elle se délite lentement à l'air en donnant une poussière présentant sensiblement la même coloration et dans laquelle on distingue des cristaux de siliciure de carbone. Un fragment de cette même substance décompose l'eau moins rapidement que le carbure de calcium en donnant, au début, de l'acétylène pur. Après quelques jours, on constate, dans le gaz dégagé, la présence du méthane provenant des carbures d'aluminium et de glucinium, qui se sont formés au moment de la réduction. Quelques parties métalliques, bien cristallisées, sont disséminées dans la masse. Elles sont formées par un siliciure double de cuivre et de fer.

Après avoir essayé l'action de divers acides sur le produit résultant de l'action du carbure de calcium sur l'émeraude, nous avons choisi, de préférence, les procédés suivants :

(1) H. MOISSAN, *Nouvelle méthode de préparation des carbures par l'action du carbure de calcium sur les oxydes* (Comptes rendus, t. CXXV, p. 839).

La matière est concassée en gros fragments et, abandonnée à l'air humide, elle se délite et se pulvérise ainsi d'elle-même. On tamise, afin de séparer les fragments fondus de siliciure double de fer et de cuivre, ainsi que les fragments insuffisamment réduits qui ne se délitent pas.

Dans le produit ayant subi l'action lente de l'humidité, le glucinium se trouve à peu près complètement à l'état de glucine hydratée, soluble dans les acides. Une partie peut rester sous forme de carbure de glucinium, très lentement décomposable. L'aluminium contenu dans l'émeraude se trouve également à l'état d'alumine hydratée ou de carbure. Le silicium est presque entièrement transformé en siliciure de carbone, inattaquable par les acides. Sa séparation ne présente pas de difficultés.

On peut isoler très facilement une notable proportion de glucine en traitant la poussière verdâtre directement par le carbonate d'ammonium. Ce traitement exige quelques précautions. Il est nécessaire de laisser séjourner la matière longtemps à l'air humide et même de l'humecter d'un peu d'eau, afin d'assurer une décomposition aussi complète que possible du carbure de glucinium. On met ensuite en digestion avec un excès de carbonate d'ammonium. Il ne reste qu'à filtrer la partie liquide et à la faire bouillir pour obtenir ainsi la majeure partie de la glucine de l'émeraude sous forme de carbonate basique presque pur.

Dans ce traitement, il est possible d'isoler de 60 à 70 pour 100 de la glucine de l'émeraude, mais il est nécessaire de laisser en contact, pendant très longtemps, la substance délitée avec la solution concentrée de carbonate d'ammonium, tout en l'agitant fréquemment.

On peut beaucoup plus rapidement extraire la presque totalité de la glucine en utilisant l'acide fluorhydrique ou l'acide sulfurique.

1^o *Attaque par l'acide fluorhydrique.* — On additionne la substance d'une quantité suffisante d'acide fluorhydrique pour conserver une réaction franchement acide, et l'on maintient à une douce chaleur dans un vase de platine ou de plomb. Si le liquide, primitivement acide, devient alcalin, on y ajoute une nouvelle quantité d'acide fluorhydrique. L'attaque doit durer une dizaine d'heures. On étend ensuite d'eau et l'on filtre sur une toile, on lave avec soin, puis les liquides sont réunis et concentrés. Toute la glucine se trouve en solution sous forme de fluorure avec une petite quantité de fer. Après concentration, on ajoute de l'acide sulfurique, de façon à transformer les fluorures en sulfates et à éliminer, sous forme de fluorure de silicium, la petite quantité de silice qui a pu se dissoudre. On reprend par l'eau et il ne reste plus qu'à purifier la solution de sulfate de glucinium, comme il sera indiqué plus loin.

Ce procédé a l'inconvénient d'exiger un matériel spécial; on peut lui substituer le suivant, qui nous a donné aussi de bons résultats :

2^o *Attaque par l'acide sulfurique.* — On dispose, dans des capsules de porcelaine, 1^{kg} à 2^{kg} de matière délitée et tamisée, et l'on délaye dans une quantité d'eau suffisante pour former une bouillie claire. On additionne ensuite d'une quantité d'acide sulfurique ordinaire, suffisante pour donner une réaction très acide. On chauffe ensuite pendant cinq à six heures en maintenant toujours une forte acidité. Lorsque l'attaque est terminée, on étend d'eau, on filtre sur une toile. La liqueur filtrée, renfermant des sulfates d'aluminium, de glucinium et une petite quantité de sulfate de fer, est concentrée et saturée par du carbonate de potassium. Par refroidissement, il se dépose des cristaux d'alun, entraînant ainsi la majeure partie de l'alumine. On essore les cristaux, et les eaux-mères sont précipitées par l'ammoniaque, puis addition-

nées de carbonate d'ammonium en excès, qui dissout la glucine. Ce dernier procédé permet d'isoler 95 pour 100 environ de la glucine contenue dans l'émeraude.

Purification de la glucine. — Le carbonate de glucinium et d'ammonium impur, obtenu par l'un ou l'autre des procédés décrits plus haut, est redissous dans l'acide nitrique en léger excès, pour éviter la formation d'un nitrate basique filtrant très mal. La solution, étendue, bien limpide, est additionnée d'une petite quantité de ferrocyanure de potassium, qui précipite tout le fer. On filtre et l'on enlève l'excès de ferrocyanure au moyen d'une solution d'azotate de cuivre. Cette dernière impureté est éliminée par un courant d'hydrogène sulfuré; on a ainsi une solution d'azotate de glucinium ne renfermant plus de fer. Il reste à séparer l'alumine qui a été entraînée lors de la première dissolution dans le carbonate d'ammonium. Pour enlever ces dernières traces d'alumine, nous avons utilisé la propriété que possède l'alumine hydratée de se polymériser facilement, même à froid, et de devenir, par ce fait, beaucoup moins attaquable par les réactifs. Si on laisse séjourner le précipité d'hydrate, obtenu en traitant le nitrate d'alumine par l'ammoniaque, au sein même du liquide où il s'est formé, il perd l'aspect gélatineux, en même temps qu'il se dissout plus difficilement dans les acides. Il est alors complètement insoluble dans le carbonate d'ammonium.

La glucine exempte de fer est précipitée de sa solution nitrique par l'ammoniaque; on laisse le magma trois ou quatre jours en repos et l'on décante le liquide surnageant; on le remplace par une solution concentrée de carbonate d'ammonium, qui dissout lentement la glucine et laisse un léger dépôt blanc d'alumine.

La solution filtrée est portée à l'ébullition, et le précipité ainsi formé, lavé avec soin, est dissous dans l'acide nitrique pur; par évaporation de la liqueur et calcina-

tion, on obtient la glucine sous forme dense; cet oxyde est absolument pur.

On peut éviter cette dernière précipitation en substituant au ferrocyanure de potassium le ferrocyanure d'ammonium. Par évaporation de la solution, après le traitement par l'hydrogène sulfuré, on obtient du nitrate de glucinium pur qui fournit, par calcination, de la glucine exempte de tout résidu fixe.

L'oxyde ainsi produit est pur, même à l'analyse spectrale. M. Deslandres a bien voulu en étudier le spectre et n'y a rencontré aucun autre métal.

DEUXIÈME PARTIE.

PROPRIÉTÉS DE LA GLUCINE PURE. ACTION DES RÉDUCTEURS. CARBURE DE GLUCINIUM. BOROCARBURE DE GLUCINIUM.

Propriétés de la glucine pure. — Le procédé que nous venons de décrire nous ayant permis de préparer une notable quantité de glucine dans un grand état de pureté, nous avons repris l'étude des propriétés de cet oxyde et, plus particulièrement, l'action des réducteurs en vue d'obtenir le glucinium métallique.

Action de la chaleur. Glucine fondue. — L'oxyde de glucinium a été soumis à l'action de la température élevée fournie par le four électrique de M. Moissan. Sous l'influence de cette puissante action calorifique, la glucine a pu être fondue et volatilisée.

La glucine a été agglomérée par la pression sous la forme de petits cylindres de 0^m,01 de diamètre et 0^m,05 de longueur. L'un de ces cylindres a été placé dans une nacelle de charbon, disposée dans un tube de même substance et de telle sorte qu'elle se trouvait dans la partie la

plus chaude du four. Le tube étant ouvert à ses deux extrémités, on pouvait suivre les transformations de la glucine pendant toute la durée de la chauffe. Nous employions un courant de 950 ampères sous 45 volts. Dès la première minute, on voit la glucine s'entourer d'une auréole de vapeurs qui viennent former un feutrage léger de chaque côté de la nacelle; puis, après trois à quatre minutes, on voit le petit cylindre se déformer et fondre. L'opération est alors arrêtée et l'on trouve, après refroidissement, dans la nacelle, une petite masse de glucine fondue, parfois hérissée de cristaux.

Lorsqu'elle est bien exempte de fer ⁽¹⁾, la glucine fondue est parfaitement blanche; sa cassure est cristalline et brillante. Elle raye profondément le quartz, mais n'attaque que difficilement le rubis. Nous avons souvent rencontré, à la surface des fragments de glucine fondue, de petits cristaux hexagonaux, non adhérents, provenant vraisemblablement de la condensation de la vapeur de glucine, cet oxyde se volatilisant notablement vers son point de fusion; le même fait a été observé pour l'alumine par M. Moissan ⁽²⁾.

Les recherches de M. Ditte ⁽³⁾ et celles de M. Moissan ⁽⁴⁾ ont montré que la magnésie subissait une variation notable de densité sous l'influence de la calcination, variation allant de 3,193, pour la magnésie préparée à 350°, à 3,654 pour la magnésie fondue au four électrique. Les

(¹) Le fer peut provenir des tubes de charbon qui en renferment souvent. Il est nécessaire d'employer des tubes purifiés par une chauffe préalable au four électrique.

(²) H. MOISSAN, *Réduction de l'alumine par le charbon* (*Comptes rendus*, t. CXIX, p. 935).

(³) A. DITTE, *De l'influence qu'exerce la calcination de quelques oxydes métalliques sur la chaleur dégagée pendant leur combinaison* (*Comptes rendus*, t. LXXIII, p. 111).

(⁴) H. MOISSAN, *Détermination de la densité de la magnésie fondue* (*Comptes rendus*, t. CXVIII, p. 506).

déterminations que nous avons faites sur la glucine nous ont conduit à un résultat tout différent.

Les densités des différents échantillons d'oxyde de glucinium ont été prises dans l'essence de térébenthine, en prenant les précautions indiquées par M. Ditte ⁽¹⁾. L'essence que nous avons employée bouillait à 158°-160° et sa densité à 0° était 0,884. Nos déterminations ont porté :

1° Sur de la glucine anhydre obtenue en chauffant l'hydrate de glucinium à la température d'ébullition du soufre ;

2° Sur une partie du même échantillon calciné pendant trois heures au four Perot vers 1200°. Cette température a été déterminée à l'aide de la pince thermo-électrique de M. Le Châtelier ;

3° Sur la glucine cristallisée ;

4° Sur la glucine fondue au four électrique.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

	Densité à 0°.
Glucine anhydre préparée à 440°...	3,012
Glucine calcinée vers 1200°.....	3,010
Glucine cristallisée.....	3,015
Glucine fondue.....	3,025

On voit que la glucine ne subit pas de polymérisation sensible par une action calorifique intense ; elle doit, par suite, présenter peu de retrait.

Action des acides minéraux. — Les hydracides gazeux n'attaquent pas la glucine au rouge. La solution d'acide chlorhydrique la dissout lentement à l'ébullition lorsqu'elle est porphyrisée ; l'attaque est encore plus lente avec l'acide azotique concentré bouillant.

L'acide sulfurique concentré réagit à chaud ; l'oxyde de glucinium augmente de volume et se transforme en une poudre cristalline présentant la composition du sulfate

(¹) A. DITTE, *loc. cit.*

anhydre de glucinium SO^4Gl^2 . Ce sulfate ne se dissout dans l'eau qu'après une ébullition prolongée.

Il résulte de ces essais que la glucine fondue est beaucoup plus attaquable par les acides que l'alumine calcinée.

Action de quelques corps simples sur la glucine. — Pour étudier l'action des corps simples sur cet oxyde nous avons employé un produit anhydre, obtenu à aussi basse température que possible, par la déshydratation de l'hydrate de glucinium. L'hydrate a été préparé par la précipitation d'une solution d'azotate par l'ammoniaque. Le précipité, séché à 110° , correspond à l'hydrate normal $\text{Gl}(\text{OH})^2$. Par déshydratation à 440° dans la vapeur de soufre, nous avons obtenu un oxyde anhydre complètement soluble dans les acides.

Le fluor l'attaque à chaud avec formation d'un fluorure fusible et volatil. Le chlore, le brome et l'iode sont sans action; il en est de même des métalloïdes de la deuxième et de la troisième famille.

Le carbone, le silicium et le bore réduisent la glucine et donnent des composés sur la préparation et les propriétés desquels nous insisterons plus loin.

Le potassium, le sodium et l'aluminium sont sans action sur la glucine.

M. Winkler ⁽¹⁾ a indiqué la formation d'un hydrure de glucinium lorsque l'on maintient au rouge un mélange de glucine et de magnésium dans un courant d'hydrogène. Ce fait nous a conduit à regarder comme possible la réduction de la glucine par ce métal. Nous avons répété l'expérience de M. Winkler dans les conditions expérimentales décrites par lui.

Le mélange de glucine et de magnésium a été chauffé trois heures au rouge dans un courant d'hydrogène, et

(¹) WINKLER, *Berichte der deutsch. chem. Gesell.*, t. XXIV, p. 1972; 1891.

l'on a laissé refroidir pendant une heure. Le produit resté dans la nacelle était blanc, à peine teinté de gris; au contact de l'acide chlorhydrique étendu, il donne lieu à un faible dégagement d'hydrogène, tout en laissant la majeure partie de la glucine inattaquée. La présence d'une petite quantité de glucine ⁽¹⁾, dissoute dans la liqueur chlorhydrique, ne permet pas de conclure à la formation d'un hydrure de glucinium, la glucine, même fondue, étant encore légèrement soluble dans les acides, ainsi que nous l'avons démontré. D'ailleurs, en augmentant la durée de la chauffe, de façon à volatiliser plus de magnésium, nous avons vu le dégagement d'hydrogène décroître progressivement dans l'action de l'eau bouillante ou de l'acide chlorhydrique étendu sur le produit.

Enfin, nous avons chauffé à la forge, dans un creuset brasqué, un poids déterminé de glucine avec un excès de magnésium. Ce métal a été complètement volatilisé et nous avons retrouvé intégralement la glucine. Ces expériences nous permettent de conclure à la non-réduction de l'oxyde de glucinium par le magnésium.

En résumé, la glucine pure est fusible et volatile à la température du four électrique. Elle ne varie pas sensiblement de densité et elle conserve la propriété d'être attaquable par les acides concentrés.

Le bore, le silicium et le carbone sont les seuls métalloïdes susceptibles de réduire la glucine en donnant des composés cristallisés.

Les métaux réducteurs, sodium, potassium, magnésium et aluminium sont sans action.

Carbure de glucinium. — Les récents travaux de

(¹) Voici les chiffres obtenus dans ces essais :

	I.	II.	III.
Glucine employée.....	0 ^{gr} ,767	1 ^{gr} ,246	1 ^{gr} ,231
Glucine après traitement par HCl...	0 ^{gr} ,741	1 ^{gr} ,192	1 ^{gr} ,201

M. Moissan ont considérablement diminué le nombre des oxydes irréductibles par le charbon et montré que, dans bien des cas, la réduction pouvait s'effectuer avec le concours d'une source calorifique suffisamment intense. Nous venons de voir que la glucine, rangée jusqu'ici parmi ces oxydes, était susceptible d'être réduite par le charbon à la température du four électrique. Il se forme, dans ces conditions, un carbure de glucinium défini.

La glucine pure était intimement mélangée avec la moitié de son poids de charbon de sucre. Le mélange était aggloméré avec un peu d'essence de térébenthine, puis comprimé sous forme de petits cylindres que l'on calcinaient ensuite au rouge naissant.

Ces cylindres étaient introduits dans un tube de charbon fermé à l'une de ses extrémités et disposé de telle sorte que le mélange de charbon et d'oxyde se trouvait dans la partie la plus chaude du four.

Nous avons dû employer, pour préparer un carbure pur, un courant de 950 ampères sous 45 volts; l'expérience durait de huit à dix minutes. Dans une série d'essais où nous disposions d'un courant de 350 ampères sous 50 volts environ, nous n'avons pu obtenir qu'un azoture ou des produits renfermant de l'azote et du carbone.

Lorsque l'opération a été bien conduite on trouve, à l'intérieur du tube, des masses fondues recouvertes de graphite, à cassure cristalline et de coloration rougeâtre. Ce produit ne renferme pas d'azote et est constitué par un carbure défini ne contenant d'autre impureté qu'une petite quantité de graphite. Ce carbure a pour formule CGl^2 .

Le carbure de glucinium pur se présente en cristaux jaune brun transparents, rappelant ceux du carbure d'aluminium et présentant comme ces derniers des facettes hexagonales. Il raye facilement le quartz; sa densité à 15° est de 1,9.

Les propriétés chimiques de ce carbure le rapprochent beaucoup du carbure d'aluminium ⁽¹⁾.

Le fluor l'attaque avec incandescence en donnant un fluorure de glucinium soluble.

Le chlore donne facilement, au rouge sombre, avec incandescence du chlorure de glucinium volatil et un résidu noir de carbone amorphe et de graphite. Le brome réagit à une température un peu supérieure avec formation d'un sublimé de bromure. L'iode est sans action à 800°.

L'oxygène produit au rouge sombre une oxydation superficielle avec formation de glucine qui empêche l'oxydation de devenir plus profonde; il en est de même lorsque l'on place ce carbure dans la flamme du chalumeau de Deville. La vapeur de soufre réagit au-dessous de 1000° en donnant un sulfure. Le phosphore et l'azote ne l'attaquent pas sensiblement au rouge sombre.

Il ne semble pas exister de composé plus riche en carbone; nous avons, en effet, toujours retrouvé l'excès de carbone ajouté dans nos expériences sous forme de graphite.

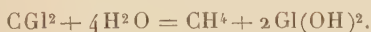
L'acide fluorhydrique gazeux attaque le carbure de glucinium vers 450° avec une vive incandescence, en laissant un résidu de charbon et un fluorure de glucinium anhydre fondu, se dissolvant dans l'eau et fixe à la température de l'expérience. L'acide chlorhydrique réagit avec moins d'énergie vers 600° en donnant un sublimé de chlorure et un résidu de charbon. Il se dégage du gaz hydrogène pur. Vers la même température l'acide bromhydrique donne du bromure de glucinium. L'acide iodhydrique sec réagit avec une faible incandescence vers 750° en produisant un iodure de glucinium volatil, très bien cristallisé.

L'une des réactions les plus curieuses de ce carbure est

(1) H. MOISSAN, *Préparation d'un carbure d'aluminium cristallisé* (*Comptes rendus*, t. CXIX, p. 16).

son action sur l'eau. L'eau est, en effet, lentement décomposée à la température ordinaire avec production de méthane pur. Nous devons rapprocher ce fait de la réaction que fournit le carbure d'aluminium dans les mêmes conditions. M. Moissan ⁽¹⁾ a, en effet, démontré que ce corps donnait également du gaz méthane pur par son contact prolongé avec l'eau.

La décomposition de l'eau par le carbure de glucinium peut être exprimée par l'équation suivante :



Au début l'action est très lente, même en présence d'une petite quantité d'acide. Elle se produit au contraire très rapidement et d'une façon complète avec une liqueur concentrée et chaude de potasse. Dans ce dernier cas il se fait une combinaison soluble de glucine et d'alcali qui facilite la réaction.

L'acide sulfurique concentré bouillant est réduit facilement par le carbure de glucinium, avec dégagement d'acide sulfureux. L'acide chlorhydrique concentré n'attaque que lentement ce composé, même à l'ébullition; il en est de même de l'acide nitrique fumant; ces mêmes acides étendus donnent une attaque complète après quelques heures à chaud. L'acide fluorhydrique le dissout rapidement dans les mêmes conditions.

La potasse fondue détruit le carbure avec incandescence. Le chlorate et le nitrate de potassium sont sans action. Le permanganate de potassium et l'oxyde puce de plomb l'oxydent avec énergie.

Analyse. — Nous avons établi la composition du carbure de glucinium par trois procédés différents :

1° Un poids déterminé de matière était traité par un courant de chlore sec et privé d'oxygène par son passage

(¹) H. MOISSAN, *loc. cit.*

sur une colonne de charbon de sucre maintenue au rouge vif; le chlorure, convenablement condensé, nous a servi à doser le glucinium; le carbone total était pesé après l'avoir débarrassé du chlore, en le chauffant dans un courant d'hydrogène, et enfin traité par l'acide nitrique fumant, qui laissait le carbone graphitoïde, lequel était recueilli sur filtre taré et pesé.

2° Le carbure pulvérisé était attaqué pendant plusieurs heures par l'acide nitrique fumant, de façon à détruire tout le carbone combiné; le liquide étendu était filtré sur un filtre taré. Le résidu solide pesé nous donnait le graphite, et le glucinium était précipité dans la liqueur par le sulfhydrate d'ammonium.

3° Le procédé suivant a été choisi dans le but de déterminer le carbone combiné sous forme de gaz méthane.

Nous avons placé dans un petit ballon un poids connu de carbure et une quantité suffisante d'une solution concentrée de soude pure; le ballon était relié à une trompe à mercure qui permettait de recueillir les gaz. On établissait le vide dans l'appareil, en refroidissant pour empêcher la réaction, et l'on chauffait jusqu'à décomposition complète. Le gaz recueilli et mesuré était constitué par du méthane pur ⁽¹⁾.

Dans ces différentes analyses nous avons obtenu les rapports suivants entre les poids de carbone combiné et de métal :

	I.	II.	III.	IV.
Glucinium	59,53	59,17	60,91	59,76
Carbone	40,47	40,83	39,09	40,24

En prenant pour poids atomique du glucinium 9,08 on trouve pour la formule CGl^2 :

(1) Volume du gaz employé, 1,35; oxygène, 4,6; après étincelle, 3,75. Contraction, 2,65; CO^2 , 1,30. L'action de la soude concentrée devrait donner théoriquement, pour 100^{cc}, 78^{cc} de méthane; nous avons obtenu 76^{cc}, 8.

Gl.....	60,21
C.....	39,79
	100,00

En résumé, l'action du carbone sur la glucine à la température du four électrique nous a donné un carbure de glucinium cristallisé répondant à la formule Cgl^2 . Nous ferons remarquer que cette réduction est des plus difficile, car nous avons rencontré quelquefois, à côté des cristaux de carbure, des cristaux de glucine recouverts de graphite, ce qui semble indiquer que la réduction ne se produit qu'à une température où le carbone se volatilise déjà notablement.

Borocarbure de glucinium. — Nous avons indiqué plus haut que le bore pouvait réduire la glucine; nous nous sommes proposé d'étudier le composé de bore et de glucinium susceptible de prendre naissance dans cette réduction.

La glucine pure provenant de la calcination de l'azotate de glucinium a été mélangée avec une quantité de bore pur suffisante pour enlever tout l'oxygène et produire un borure. Les proportions employées étaient les suivantes :

	Parties.
Glucinium.....	75
Bore.....	45

Le mélange intime, additionné d'un peu d'alcool a été comprimé sous forme de petits cylindres que l'on a ensuite desséchés par un séjour de quelques heures dans l'étuve à 150° . L'un de ces petits cylindres a été placé dans une nacelle de charbon, disposée à l'intérieur d'un tube de même substance, chauffé au moyen du four électrique à tube. La chauffe a duré de sept à huit minutes avec un courant de 150 ampères sous 45 volts. Après ce temps on a observé la fusion de la masse et après refroidissement

il restait, dans la nacelle, un produit fondu d'aspect métallique, à cassure cristalline.

On a recommencé l'expérience avec une plus grande quantité de matière et dans un creuset de charbon. Il s'est formé un culot fondu très dur et dont la majeure partie était métallique et bien cristallisée. Sur quelques points on distinguait une substance blanche ayant subi la fusion : c'était de la glucine non réduite.

Les parties métalliques triées avec soin renferment, outre une petite quantité de glucine, du carbone, du bore et du glucinium. Cette substance est sans action sur l'eau même après plusieurs jours de contact; le carbone ne s'y trouve donc pas sous forme de carbure de glucinium, mais bien engagé dans une combinaison triple de carbone, de glucinium et de bore.

L'analyse de ce composé a été faite de la façon suivante :

1° *Dosage du bore et du glucinium.* — Un poids donné de substance a été attaqué par l'acide nitrique dans l'appareil à dosage du bore décrit par M. Moissan ⁽¹⁾ et d'après la méthode de Gooch. L'acide borique, entraîné par l'alcool méthylique, a été déterminé directement par l'augmentation de poids d'une quantité connue de chaux vive. Le résidu, resté dans le ballon où a eu lieu l'attaque, a été repris par l'eau et jeté sur filtre taré, afin de connaître le poids de glucine non réduite, à peu près insoluble dans ces conditions. La liqueur filtrée a été précipitée par l'ammoniaque additionnée d'un peu de sulfhydrate d'ammonium. Le dépôt a été pesé après calcination.

2° *Dosage du carbone.* — Le carbone a été pesé à l'état d'acide carbonique. La matière était attaquée par l'acide chromique en solution sulfurique. Le dispositif était à peu près identique à celui indiqué par M. Carnot ⁽²⁾

⁽¹⁾ H. MOISSAN, *Comptes rendus*, t. CXVI, p. 1087.

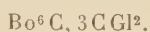
⁽²⁾ A. CARNOT, *Annales des Mines*, 1895.

pour le dosage du carbone dans les fontes et les aciers.

En déduisant la quantité de glucine non réduite, nous avons obtenu les rapports suivants entre les poids de carbone, bore et glucinium combinés :

	I.	II.
Carbone.....	27,99	28,34
Bore.....	39,18	39,12
Glucinium.....	32,83	32,54

Ces chiffres nous ont conduit à admettre pour ce carboborure de glucinium la formule $C^1Bo^6Gl^6$ soit



	Calculé pour $C^1Bo^6Gl^6$.
Carbone.....	28,49
Bore.....	39,17
Glucinium.....	32,33
	100,00

Le borocarbure de glucinium se présente en cristaux brillants d'éclat métallique, d'une densité voisine de 2,4 à 15°.

Il ne s'altère pas à l'air à la température ordinaire, chauffé au rouge il s'oxyde superficiellement. Dans un courant d'oxygène pur, on constate vers 700° la présence de l'acide carbonique; mais la réaction s'arrête rapidement, la couche d'acide borique formée protégeant la matière contre une oxydation plus profonde. Vers 450° le borocarbure de glucinium brûle dans le chlore avec une belle incandescence; il se produit du chlorure de bore, du chlorure de glucinium et il reste une matière noire constituée par du carbone. Le brome donne un résultat identique, l'iode est sans action à la température de ramollissement du verre. En opérant dans la porcelaine nous avons constaté une attaque très nette avec production d'iodure de glucinium et d'iodure de bore.

Dans la vapeur de soufre, au rouge, l'attaque a lieu superficiellement; le résidu humecté d'eau dégage de l'hydrogène sulfuré.

Les hydracides gazeux réagissent également sur le borocarbure de glucinium. Les acides minéraux et particulièrement l'acide nitrique le dissolvent rapidement.

Nous n'avons pu, dans la réduction de la glucine par le bore au four électrique, obtenir de composé exempt de carbone. La réduction se produisant à une température très élevée, il est à peu près impossible de soustraire la matière à l'action des vapeurs de carbone.

Siliciure de glucinium. — Le silicium, additionné de glucine pure et chauffé dans les conditions que nous avons indiquées plus haut pour la préparation du borocarbure, donne également une réduction de cet oxyde avec formation d'un siliciure cristallisé. Malheureusement, nous avons toujours obtenu, dans nos essais, le siliciure mélangé d'une telle quantité de silicium fondu et de siliciure de carbone, que nous n'avons pu isoler un échantillon suffisamment pur pour en établir la composition.

TROISIÈME PARTIE.

COMPOSÉS HALOGÉNÉS DU GLUCINIUM.

Les composés halogénés du glucinium ont été jusqu'ici peu étudiés. Seul le chlorure est bien connu et a été l'objet d'un assez grand nombre de recherches. Les expériences, faites avec l'oxyde de glucinium, ne nous ayant pas permis de préparer le métal, nous avons cherché, dans l'étude des composés halogénés, un nouveau moyen de préparation de ce métal. Le chlorure ayant déjà été utilisé dans ce but, nous avons porté nos efforts sur les composés les moins connus, l'iodure et le fluorure anhydres.

Ce dernier a fait l'objet de nos premières recherches.

Fluorure de glucinium. — La glucine hydratée est soluble dans l'acide fluorhydrique et fournit une liqueur incolore qui, par évaporation, donne un résidu incristallisable, de composition variable, suivant la température de dessiccation. Berzélius (¹), qui a, le premier, essayé la préparation du fluorure de glucinium, décrit ce résidu comme une masse gommeuse transparente, devenant opaque vers 100° et d'un blanc laiteux. A une température plus élevée, cette masse se boursoufle et fond partiellement comme de l'alun. Enfin, chauffée au rouge, cette substance perdrait une partie de son acide fluorhydrique, si la dessiccation n'a pas été parfaite. Le sel calciné se redissout dans l'eau sans résidu.

Nous avons tout d'abord repris cette expérience : 100^{gr} de glucine hydratée ont été dissous dans un excès d'acide fluorhydrique pur, bien exempt de silice. La dissolution limpide a été évaporée au bain-marie dans une capsule de platine. Nous avons bien observé la formation d'une masse gommeuse, d'un sirop épais; mais, en agitant constamment, la substance s'est desséchée complètement et a pris l'aspect pulvérulent à 100°. Le produit obtenu, ne correspond pas au fluorure de glucinium anhydre et sa composition varie d'une expérience à l'autre. Plusieurs échantillons analysés nous ont fourni les chiffres suivants :

	I.	II.	III.	IV.	Théorie pour GlF ² .
Glucinium pour 100...	17,90	16,48	17,31	16,63	19,28

Si l'on dessèche à une température plus élevée, la teneur en glucinium s'élève un peu, mais nous n'avons jamais dépassé 18,27 pour 100 de glucinium. Nous avons

(¹) BERZÉLIUS, *Traité de Chimie*, t. III, p. 468, 2^e édition française.

alors chauffé cette substance vers 800° ; une partie de la matière s'est volatilisée, et le résidu d'aspect porcelanique a présenté une composition sensiblement constante après des temps de chauffe variables. La composition de cette substance est très voisine de celle d'un oxyfluorure répondant à la formule $5GF^2, 2GlO$.

	I.	II.	III.	Calculé pour $5GF^2, 2GlO$.
Glucinium.....	22,01	23,31	22,90	22,26
Fluor	66,97	65,92	66,12	66,54
Oxygène, p. diff..	11,02	10,77	10,98	11,20

Ces analyses ont été faites sur trois échantillons différents.

De ces expériences il résulte que la calcination à l'air du résidu de l'évaporation d'une solution fluorhydrique de glucine conduit non au fluorure anhydre, mais à un oxyfluorure de glucinium. Cet oxyfluorure a une densité voisine de 2,3 et se dissout complètement dans l'eau en donnant un liquide limpide.

Nous avons alors tenté la dessiccation du produit résultant de l'action de l'acide fluorhydrique sur l'hydrate de glucinium, dans un courant de gaz fluorhydrique. A cet effet, la matière presque complètement desséchée au bain-marie était placée dans une nacelle de platine. Cette dernière était disposée dans un tube de même métal dont l'une des extrémités était rodée sur le col d'une cornue de platine pouvant renfermer 300^{gr} à 400^{gr} de fluorhydrate de fluorure de potassium sec. Ce sel était lentement décomposé de façon à produire un courant régulier de gaz fluorhydrique. L'appareil étant rempli de ce gaz, on élevait progressivement la température du tube de platine jusqu'au rouge vif. Après refroidissement, on a retiré, de la nacelle de platine, une matière fondue, transparente, ressemblant à du verre et très déliquescente, dont la composition répondait à la formule GlF^2 . En outre, un an-

neau de même composition s'était formé au delà de la nacelle. Il était constitué par une partie fondue et vitreuse et aussi par un dépôt pulvérulent de petits cristaux.

L'analyse de ce composé a été faite en précipitant sa solution par l'ammoniaque additionnée d'un peu de sulfhydrate; la glucine était recueillie, lavée, calcinée et pesée. Le fluor était dosé, dans le liquide filtré, débarrassé des sels ammoniacaux, à l'état de fluorure de calcium. Nous avons obtenu les résultats suivants :

	I.	II.	III.	Calculé pour GlF^2 .
Glucinium.....	19,03	19,41	19,52	19,28
Fluor.....	80,90	80,04	80,33	80,72
	99,93	99,45	99,85	100,00

Nous avons identifié ce fluorure avec celui que nous avons déjà préparé en faisant réagir le fluor et l'acide fluorhydrique sur le carbure ou l'oxyde de glucinium.

Ces modes de formation du fluorure de glucinium ne permettant que l'obtention d'une petite quantité de ce produit, nous avons recherché un procédé plus pratique.

M. Camille Poulenc ⁽¹⁾, dans ses recherches sur les fluorures anhydres, a souvent utilisé la calcination des fluorures doubles ammoniacaux. Ce procédé lui a permis d'obtenir, après départ du fluorure d'ammonium, un fluorure anhydre amorphe ou cristallisé suivant les cas. Nous avons songé à appliquer cette méthode à la préparation du fluorure de glucinium.

Nous avons préparé le composé ammoniacal répondant à la formule $\text{GF}^2, 2\text{AzH}^4\text{F}$. Le sel, bien pulvérisé, a été préalablement desséché dans le vide sur l'anhydride phosphorique, puis introduit dans une petite nacelle de platine, placée dans un tube de platine traversé par un courant de

(1) C. POULENC, *Annales de Physique et de Chimie*, 7^e série; t. II, p. 5.

gaz carbonique sec, bien privé d'air. On chauffe progressivement jusqu'au rouge vif et l'on maintient cette température pendant une heure environ. On laisse refroidir dans le courant de gaz carbonique. Le produit restant dans la nacelle est très pur, il a l'aspect et la transparence du verre.

Enfin, nous avons pu obtenir un produit ayant sensiblement la composition du fluorure, en décomposant rapidement le fluorure double de glucinium et d'ammonium dans un vase de platine, presque hermétiquement clos.

Propriétés du fluorure de glucinium anhydre. — Le fluorure de glucinium se présente sous forme d'une masse vitreuse parfaitement transparente, d'une densité de 2,01 à $+15^{\circ}$.

Ce fluorure fond à la façon du verre, mais devient très fluide vers 800° . Il se volatilise notablement, en donnant un dépôt blanc cristallisé, très déliquescent.

Le fluorure de glucinium se dissout en toute proportion dans l'eau. Il est soluble dans l'alcool absolu en petite quantité, et très soluble dans l'alcool à 90° . Le refroidissement d'une solution alcoolique à -23° donne une masse blanche à texture cristalline qui fond très rapidement dès que la température s'élève. L'alcool étheré le dissout aussi.

La plupart des métalloïdes sont sans action sur le fluorure de glucinium. L'oxygène le transforme en oxyfluorure, la vapeur de soufre ne l'altère point à la température de $+75^{\circ}$.

Le fluorure de glucinium est insoluble dans l'acide fluorhydrique anhydre. En projetant ce fluorure dans l'acide liquéfié, il ne s'est produit aucun échauffement sensible. Cette expérience rend peu probable l'existence d'un fluorure acide de glucinium.

L'acide sulfurique concentré l'attaque en donnant du sulfate anhydre et de l'acide fluorhydrique.

Les métaux alcalins réduisent le fluorure de glucinium

au rouge, avec mise en liberté du métal et production de fluorure alcalin; mais la fusion difficile de ce sel et ses propriétés hygroscopiques le rendent impropre à l'obtention du métal pur. Avec le potassium, la réaction est très vive et se produit au-dessous de 500° . Le lithium se comporte d'une façon identique vers 650° ; le magnésium réagit également, dans les mêmes conditions; l'aluminium fond sans altération.

Fluorures doubles du glucinium avec les fluorures alcalins. — Le fluorure de glucinium en fusion ne conduit pas l'électricité; mais l'addition d'un fluorure alcalin le rend conducteur et susceptible d'être électrolysé. Nous avons ainsi été conduit à reprendre l'étude des fluorures doubles alcalins déjà préparés par Awdejew ⁽¹⁾, Gibbs ⁽²⁾, mais surtout décrits et étudiés par Marignac ⁽³⁾. Ces sels sont de la forme GF^2 , MF et $GF^2, 2MF$. Ils cristallisent très bien et sont assez solubles dans l'eau. Les auteurs précédents les obtenaient en mélangeant les solutions concentrées des deux fluorures à combiner. On laissait ensuite cristalliser. Afin de préparer rapidement ces sels, nous avons modifié ce procédé de la façon suivante :

On pèse une quantité d'hydrate de glucinium pur correspondant au poids de fluorure double que l'on veut obtenir, et l'on dissout dans une quantité suffisante d'acide fluorhydrique pur à 30 pour 100, de façon que cet acide soit en excès suffisant pour saturer le carbonate alcalin, que l'on ajoute ensuite par petites portions et en refroidissant. Le sel cristallise au moment de sa formation, à la façon du fluorhydrate de fluorure de potassium. Lorsque

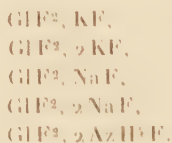
(¹) AWDEJEW, *Sur le glucinium et ses composés* (*Annales de Poggendorff*, t. LVI, p. 101; 1842).

(²) GIBBS, *Sur l'emploi du fluorure acide potassique dans l'analyse* (*Sill. amer. Journal*, 2^e série, t. XXXVIII, p. 355; 1864).

(³) MARIIGNAC, *Annales de Chimie et de Physique*, 4^e série, t. XXX, p. 45; 1873.

On a ajouté la totalité du carbonate alcalin, on laisse refroidir et l'on jette sur toile; les cristaux, essorés et lavés à l'eau glacée, sont formés de fluorure double de glucinium et de métal alcalin très pur.

Nous avons préparé ainsi les composés :



Les sels de sodium et de potassium fondent très facilement en donnant un liquide limpide, conducteur de l'électricité. Cette propriété nous a conduit à la préparation électrolytique du glucinium. Nous reviendrons plus loin sur ce sujet.

Iodure de glucinium. — Wöhler ⁽¹⁾ puis Debray ⁽²⁾ ont indiqué la formation d'un iodure de glucinium dans l'action de l'iode sur le métal. Ils décrivent ce composé comme étant un sublimé blanc très volatil, selon l'un, moins volatil que le chlorure, suivant l'autre. Aucun travail n'a été publié depuis concernant l'étude de ce corps. La préparation du métal semble d'ailleurs avoir été un obstacle suffisant pour empêcher de nouvelles recherches.

Nous avons pu, en étudiant les propriétés du carbure de glucinium, trouver un procédé nous permettant d'obtenir facilement et en notable quantité un composé cristallisé et défini d'iode et de glucinium. La vapeur d'iode, entraînée par un courant d'hydrogène, ou mieux l'acide iodhydrique sec, attaque, en effet, le carbure de glucinium vers 700°, en produisant un iodure de glucinium très pur.

⁽¹⁾ WÖHLER, *Pogg. Ann.*, t. XIII; 1828.

⁽²⁾ DEBRAY, *Annales de Chimie et de Physique*, 8^e série, t. XLIV; 1855.

Pour préparer facilement cet iodure, on dispose un tube de verre de Bohême de 20^{mm} ou 22^{mm} de diamètre sur une petite grille à analyse. Ce tube doit avoir une longueur égale à deux fois celle de la grille. Le carbure de glucinium pulvérisé (5^{er} à 6^{er}) est placé dans une nacelle de porcelaine ou dans le tube même. On fait passer un courant de gaz iodhydrique, puis l'on chauffe au rouge cerise. L'attaque du carbure se produit d'une façon régulière, l'iodure distille et se condense dans la partie froide du tube en un feutrage de cristaux.

Lorsque le carbure est bien pur, on obtient de suite un iodure parfaitement blanc que l'on recueille dans un récipient rempli de gaz carbonique sec. S'il est coloré en jaune par une petite quantité d'iodure de fer, il suffit de le sublimer dans un courant d'acide carbonique sec : l'iodure de fer est entraîné dès le début et l'iodure de glucinium se sublime ensuite en très beaux cristaux.

L'analyse nous a montré que ce corps répond à la formule GlI^2 ou Gl^2I^6 , suivant que l'on prend pour poids atomique du glucinium le nombre 9,08 ou bien 13,8.

				Calculé pour GlI^2 .
Iode pour 100.....	96,46	96,37	96,49	96,54
Glucinium.....	3,89	3,52	3,47	3,45
	99,95	99,89	99,99	99,99

L'iodure de glucinium se présente en cristaux incolores, très altérables à l'air humide. Sa densité à 15° est très voisine de 4,20. Il fond vers 510° et se sublime déjà notablement avant de fondre. Sa température d'ébullition est comprise entre 585° et 595°. Il sera donc vraisemblablement facile de déterminer sa densité de vapeur. Nous reviendrons plus tard sur ce sujet. L'iodure de glucinium est insoluble dans la benzine, le toluène, l'essence de téré-

benthine, et légèrement soluble dans le sulfure de carbone.

L'eau réagit violemment sur l'iodure de glucinium en donnant un iodure hydraté soluble. Cette propriété rend le maniement de ce corps un peu délicat, la moindre trace d'eau le transformant immédiatement. Fondu, il est beaucoup moins altérable; aussi est-ce sous cette forme que nous avons étudié ses principales propriétés.

Il distille dans un courant d'hydrogène sec sans altération. Le chlore et le brome le décomposent en donnant les composés correspondants, avec mise en liberté d'iode. Le fluor l'attaque en produisant des fluorures d'iode et de glucinium.

Le fluor et le chlore agissent à froid avec incandescence.

Le cyanogène réagit sur l'iodure de glucinium au-dessous du rouge et donne une matière blanche moins volatile, produisant avec l'eau une solution limpide présentant les caractères d'un cyanure. On n'avait pu jusqu'à ce jour obtenir de combinaisons cyanées du glucinium.

Chauffé dans l'oxygène, l'iodure de glucinium prend feu au-dessous du rouge. Sa vapeur brûle au contact de l'air. Le soufre le transforme en sulfure fixe au rouge vil et décomposable par l'eau.

Cette expérience met bien en évidence la formation d'un composé sulfuré du glucinium. On sait que Debray et Fremy ont indiqué qu'ils n'avaient pu préparer de sulfure de glucinium en employant les méthodes ordinaires.

Dans un courant d'azote, l'iodure distille sans changer de composition. La vapeur de phosphore, au contraire, le détruit et fournit une combinaison de phosphore et de glucinium.

Le sodium réduit l'iodure de glucinium vers 350° ; le potassium et le lithium réagissent avec incandescence vers la même température. Il se forme des iodures alcalins et du glucinium. Le magnésium donne, vers 450° , de l'iodure de magnésium et du glucinium. Cette réaction est impor-

tante. L'aluminium, l'argent, le cuivre et le mercure sont sans action au-dessous de la température de ramollissement du verre.

L'hydrogène sulfuré ne réagit pas à la température ordinaire. Si l'on chauffe légèrement, il se forme de l'acide iodhydrique et il reste une substance blanche fixe, analogue au sulfure obtenu par l'action du soufre.

Le gaz ammoniac est absorbé à froid très rapidement et donne une poudre blanche beaucoup moins altérable que l'iodure et répondant, d'après nos analyses, à la formule 2GlI^3 , 3AzH^3 . En chauffant légèrement, il se produit une nouvelle absorption d'ammoniac et la substance fond en un liquide incolore, cristallisant par refroidissement. Un contact prolongé donne également naissance à un corps plus riche en ammoniac.

L'iodure de glucinium réagit sur un grand nombre de composés organiques.

Il se dissout dans les alcools bien privés d'eau, sans échauffement notable. Avec l'alcool absolu on obtient un composé cristallin; avec l'éther il produit également une combinaison un peu soluble dans un excès d'éther.

Il ne réagit point à froid, comme l'iodure d'aluminium, sur le tétrachlorure de carbone. Il est également sans action sur le chlorure C^2Cl^4 . L'anhydride acétique, le chloral anhydre et un très grand nombre de composés organiques oxygénés donnent des réactions énergiques.

Enfin les ammoniacales composées et les bases organiques, notamment l'aniline et la pyridine, produisent avec l'iodure de glucinium des combinaisons cristallisées.

En résumé, par l'action de l'acide iodhydrique sur le carbure de glucinium nous avons obtenu un iodure de formule GlI^2 en beaux cristaux transparents; ce nouvel iodure est très actif, il réagit sur un grand nombre de corps et pourra servir à préparer avec facilité de nombreux composés du glucinium tels que le phosphure, le

sulfure et le cyanure. Il s'unit aussi avec facilité aux composés organiques.

Chlorure de glucinium. — Le chlorure de glucinium a toujours été préparé jusqu'ici par l'action d'un courant de chlore sur un mélange de glucine et de charbon. La méthode que nous venons d'indiquer pour l'iodure s'applique également très bien à la préparation du chlorure. Le carbure de glucinium est, en effet, très facilement attaqué par le chlore ou l'acide chlorhydrique gazeux. Nous avons préparé ainsi commodément du chlorure de glucinium très pur. Nous en avons déterminé le point de fusion qui est très voisin de 440° .

Le chlorure de glucinium est soluble dans l'alcool, l'éther, mais à peu près insoluble dans la benzine, le chloroforme, le tétrachlorure de carbone et le sulfure de carbone.

Il se combine comme l'iodure avec le gaz ammoniac. Il absorbe à froid l'hydrogène phosphoré en donnant un composé blanc, sublimable, décomposable par l'eau. A chaud il donne un phosphure de couleur foncée.

Le soufre réagit également. Il se forme du chlorure de soufre et du sulfure de glucinium; avec l'hydrogène sulfuré nous avons également obtenu au rouge du sulfure de glucinium.

Le chlorure de glucinium se combine à un très grand nombre de composés organiques. Il donne, avec les ammoniacales composées et les bases telles que la pyridine, des combinaisons cristallisées.

Nous avons recherché si le chlorure de glucinium pouvait, comme le chlorure d'aluminium, donner la réaction de MM. Friedel et Crafts. Nous avons, pour cela, essayé la préparation du triphénylméthane, avec 10^{gr} de chlorure de glucinium, 10^{gr} de chloroforme et 55^{gr} de benzine. A froid, aucune réaction ne s'est produite. Après ébullition pendant quatre heures, au réfrigérant ascen-

dant, le liquide a été jeté dans l'eau et la partie surnageante distillée. Tout passait au-dessous de 100°. Le chlorure de glucinium ne donne donc pas la réaction si féconde du chlorure d'aluminium.

Bromure de glucinium. — Le bromure de glucinium a été préparé par Wöhler ⁽¹⁾ en faisant agir la vapeur du brome sur le métal. Il s'obtient aussi comme le chlorure par l'action de la vapeur du brome sur un mélange de glucine et de charbon. M. Humpidge a déterminé sa densité de vapeur ⁽²⁾.

Le procédé qui nous a permis d'obtenir l'iodure et le chlorure s'applique également très bien à la préparation du bromure. L'attaque du carbure de glucinium par la vapeur de brome ou l'acide bromhydrique gazeux s'effectue vers 500° avec incandescence. Le bromure se sublime en belles aiguilles blanches et une distillation dans l'acide carbonique permet de l'obtenir tout à fait pur.

Ce corps se présente en beaux cristaux incolores fusibles vers 490°. A cette température, il se sublime déjà notablement.

L'alcool absolu le dissout en donnant, comme avec le chlorure et l'iodure, une combinaison cristalline.

La plupart des propriétés signalées pour le chlorure et l'iodure se retrouvent également pour le bromure. Nous avons pu, notamment, obtenir des combinaisons avec l'ammoniaque, les ammoniaques composées et les bases organiques.

(1) WÖHLER, *loc. cit.*

(2) HUMPIDGE, *Chem. News*, t. LI, p. 121.

QUATRIÈME PARTIE.

PRÉPARATION ÉLECTROLYTIQUE DU GLUCINIUM. PRÉPARATION DES ALLIAGES DE GLUCINIUM ALLIAGES DE CUIVRE ET DE GLUCINIUM. CONCLUSIONS.

Préparation électrolytique du glucinium. — Les différents procédés de préparation du glucinium, employés jusqu'à ce jour, reposent tous sur l'action des métaux alcalins sur les composés halogénés du glucinium. Quelques essais, en vue d'obtenir le métal par l'électrolyse, ont cependant été tentés. MM. Nilson et Peterson ⁽¹⁾ ne purent décomposer le chlorure et reconnurent que ce corps ne se laisse pas traverser par le courant. M. Borchers ⁽²⁾ dit avoir obtenu du glucinium en décomposant le bromure double de glucinium et d'ammonium par un courant de 5000 ampères, mais il ne décrit pas le métal obtenu. Enfin M. Warren ⁽³⁾ prétend fabriquer le glucinium industriellement en électrolysant le bromure de glucinium au moyen d'un courant de 8 ampères sous 12 volts. Le métal obtenu, transformé en objet d'art, serait actuellement en possession de l'émir d'Afghanistan. Le bromure de glucinium employé par M. Warren était vraisemblablement impur, car nous avons reconnu que les sels halogénés de glucinium fondus ne conduisent pas le courant.

Les composés que forment le chlore, le brome et l'iode avec le glucinium sont assez difficiles à obtenir, leur altération rapide en présence de l'eau les rend d'un emploi peu pratique. Nous avons pensé que le fluorure de glucinium, dont les propriétés sont mal connues, pouvait

⁽¹⁾ NILSON et PETERSON, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3^e série, t. XIV, p. 426.

⁽²⁾ BORCHERS, *Zeits. für Electrochemie*; 1895.

⁽³⁾ WARREN, *Chem. News*, t. LXXII, p. 310.

présenter quelques avantages. Nous avons réussi à préparer ce composé à l'état de pureté. Il fond très facilement et donne un bain d'une grande transparence ; malheureusement il ne se laisse nullement traverser par le courant, ainsi que nous l'avons indiqué plus haut.

L'addition de fluorure de sodium ou de potassium le rend conducteur et le glucinium peut en être séparé par électrolyse.

Nous avons alors soumis à l'action du courant les fluorures dont nous avons indiqué la préparation dans la troisième partie de ce travail.

L'électrolyse se fait très commodément dans un creuset de nickel qui sert de pôle négatif, l'électrode positive étant constituée par une lame ou une baguette de charbon graphitique qui ne se désagrége pas sous l'influence du courant.

On commence par fondre le sel au moyen d'un brûleur Bunsen, puis l'on fait passer le courant. On cesse alors de chauffer, la masse se maintenant en fusion ; il faut, d'ailleurs, éviter une trop grande élévation de température et ne pas dépasser le rouge naissant.

Nous avons à notre disposition le courant produit par une petite dynamo, destinée à la charge des accumulateurs et donnant normalement 20 ampères sous 80 volts.

Nous avons successivement employé, comme bain électrolytique, des composés de sodium ou de potassium répondant aux formules GF^2 , $2MF$ et GF^2, MF . Nous avons reconnu qu'il était même possible d'augmenter considérablement la proportion de glucinium, sans cesser d'avoir un produit très fusible et bon conducteur. La solubilité dans l'eau croît avec la teneur en glucinium, ce qui permet d'enlever rapidement l'excès de fluorure. Les sels de potassium présentent l'avantage d'être encore plus solubles dans l'eau que ceux de sodium.

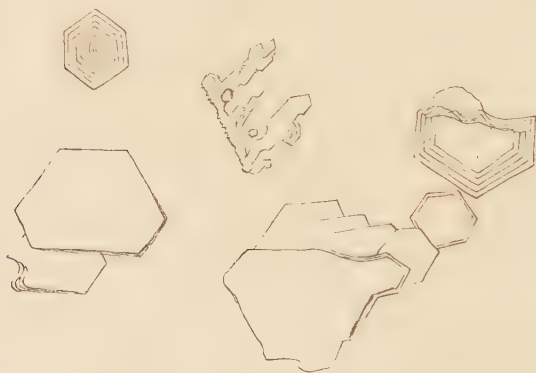
Après avoir éliminé, par des lavages aussi rapides que

possible, l'excès de fluorure on trouve dans le creuset un feutrage métallique non adhérent, entièrement constitué par des cristaux de glucinium pur. Le creuset n'est pas attaqué. On termine le lavage par de l'alcool absolu et l'on sèche dans le vide sur l'anhydride phosphorique. L'analyse a été faite en attaquant par l'acide azotique et pesant le résidu, ou bien encore par précipitation de la glucine dans la solution nitrique :

	I.	II.	III.
Glucinium pour 100.....	99,53	99,79	99,81

Le glucinium pur se présente en cristaux très brillants, à éclat métallique et à contour hexagonal. Ces cristaux sont quelquefois accolés les uns aux autres ou bien superposés en piles (*fig. 1*).

Fig. 1.



L'état lamellaire de ces cristaux en rend l'agglomération facile et, en les comprimant dans un mortier d'Abich, ils donnent de petites pastilles assez résistantes, ayant l'aspect et l'éclat d'un métal laminé.

La densité du glucinium cristallisé est 1,73 à 15°.

Ce glucinium est doué de propriétés chimiques très

énergiques. Il ne s'altère pas dans l'air sec, mais brûle avec un brillant éclat dans l'oxygène, lorsqu'il est divisé. La température à laquelle il prend feu varie avec son état de division. Projeté dans la flamme d'un brûleur Bunsen, il produit de brillantes étincelles.

Le fluor, le chlore, le brome l'attaquent avec incandescence en donnant les dérivés halogénés correspondants. L'iode réagit plus difficilement.

Les acides étendus et les solutions alcalines dissolvent rapidement le glucinium avec dégagement d'hydrogène.

L'acide sulfurique concentré est réduit très facilement; l'acide nitrique fumant ne l'attaque que superficiellement. A chaud, les hydracides gazeux réagissent avec incandescence.

Le glucinium est susceptible de s'unir à un certain nombre de métaux pour fournir des alliages que nous avons pu préparer d'ailleurs d'une façon indirecte.

Alliages de glucinium. — La température nécessaire pour obtenir la réduction de la glucine par le charbon étant très élevée, il nous a été jusqu'ici impossible d'obtenir le métal, soit en soumettant à l'action de l'arc électrique un mélange de glucine et de charbon en excès, soit en chauffant le carbure de glucinium avec l'oxyde. L'insuccès de ces tentatives peut être attribué à la carburation facile du glucinium et peut-être aussi à sa volatilisation.

Nous avons cependant réussi à préparer des alliages de ce métal, en opérant la réduction de l'oxyde de glucinium en présence d'un autre oxyde ou d'un métal. Ce procédé général nous a permis de faire plusieurs alliages et notamment ceux de cuivre dont nous donnerons la préparation comme type.

Alliages de cuivre et de glucinium. — Lorsqu'on chauffe un mélange d'oxyde de cuivre, d'oxyde de glucinium et de charbon au four électrique, on obtient un

lingot bien fondu, constitué par un alliage des deux métaux.

Pour obtenir un bon résultat, il est nécessaire d'opérer avec un mélange bien intime. A cet effet nous avons calciné le mélange des azotates provenant de la dissolution de quantités déterminées des oxydes.

Nous avons employé les mélanges suivants :

	I.	II.
	^{gr}	^{gr}
Glucine	25	25
Oxyde de cuivre	50	190
Charbon.....	10	25

Ces mélanges ont été chauffés au four électrique à creuset de M. Moissan pendant cinq minutes avec un courant de 900 ampères sous 45 volts.

Dans le premier cas, nous avons obtenu un culot métallique de 45^{gr} et de 142^{gr} dans le second. Ces rendements ont été à peu près constants dans d'autres essais similaires.

L'aspect des culots ne diffère pas sensiblement. Ils peuvent être brisés sous le marteau; ils présentent alors une cassure rouge rosé, rappelant la cassure d'un cuivre aigre. Cette coloration n'est pas la véritable coloration de l'alliage; on reconnaît, à l'examen microscopique, que le produit n'est pas homogène. On en sépare par la chaleur un alliage fusible, jaune pâle, presque blanc, très pur et dont la teneur en glucinium n'a pas été la même dans tous nos essais; il reste, après cette sorte de liquation, un gâteau de cristaux de glucine et d'un oxyde double de glucinium et de cuivre, de couleur rouge, dont on ne peut éviter la présence qu'en opérant avec un excès de charbon et en chauffant plus longtemps. Nous ne pensons pas qu'il y ait avantage à cela, car on carbure ainsi une notable quantité de glucinium et l'on volatilise la majeure

partie du cuivre. Il est plus facile d'opérer la séparation de l'alliage cuivre-glucinium pur, par une deuxième fusion qui peut être faite au four Perrot. En effet, en maintenant un des lingots à la température du four Perrot, on voit se produire un suintage de l'alliage et formation d'un culot qui se réunit dans le fond du creuset. Nous avons produit ainsi des alliages renfermant 5 à 10 pour 100 de glucinium.

Les alliages ayant une teneur voisine de 10 pour 100 sont jaune pâle, presque blancs.

Les alliages à 5 pour 100 sont plus jaunes, ils se liment et se polissent facilement. On peut les marteler à chaud et à froid. Ils ne s'oxydent pas à l'air, mais se ternissent sous l'action de l'hydrogène sulfuré. L'acide azotique les dissout très facilement.

Il est très facile, en partant de ces alliages, d'obtenir des alliages moins riches en glucinium; pour cela, il suffit de les fondre avec une quantité déterminée de métal: on obtient un liquide qui se coule facilement et dont la teneur en glucinium peut être prévue.

À la dose de 0,5 pour 100, le glucinium change déjà notablement l'aspect du cuivre et lui donne une grande sonorité. Nous avons notamment préparé un alliage renfermant 1,32 pour 100 de glucinium. Cet alliage, d'un jaune d'or, est très sonore. Il se lime facilement et peut être forgé.

Nous avons préparé, en suivant une marche identique, les alliages du glucinium avec les métaux usuels et avec un certain nombre de métaux réfractaires, tels que le chrome, le molybdène, le tungstène, etc.

Préparation des alliages de glucinium par électrolyse. — Nous avons, par l'électrolyse des fluorures doubles de glucinium avec les métaux alcalins, préparé aussi des alliages en modifiant un peu le dispositif décrit pour la préparation du métal.

On remplace le creuset de nickel par un creuset de charbon graphitique relié au pôle négatif de la machine, le pôle positif restant constitué par un cylindre de ce même charbon. On place dans ce creuset le métal à allier et on le recouvre d'une couche de sel double. On porte le creuset à la température de fusion du métal et l'on établit le courant; l'opération se conduit d'une façon très régulière, et l'on obtient, par ce procédé, des alliages très purs et d'une teneur en glucinium plus élevée que dans le cas précédent.

Préparation des alliages de glucinium au four Perrot. — Enfin, nous avons pu obtenir des alliages de glucinium en utilisant la propriété que nous avons reconnue au fluorure de glucinium d'être facilement réduit par le magnésium.

On commence par faire un alliage de magnésium avec le métal que l'on veut combiner au glucinium. On fait de préférence un alliage riche cassant. Cet alliage, grossièrement concassé, est mélangé avec du fluorure double de glucinium et de sodium, et le tout est chauffé au four Perrot, dans un creuset de Doulton. Le fluorure de glucinium est réduit et le glucinium libéré s'unit alors au métal primitivement allié au magnésium.

Nous avons, par exemple, avec l'alliage cuivre-magnésium, préparé des alliages de cuivre et de glucinium ne renfermant que peu de magnésium, que l'on éliminait par une deuxième fusion avec du fluorure double.

CONCLUSIONS.

Il résulte des recherches que nous venons d'exposer, un certain nombre de faits nouveaux intéressant l'histoire du glucinium, et que nous résumerons ainsi :

1° Après avoir effectué l'analyse d'échantillons d'émec-

raude de Limoges, nous avons pu déceler dans ce minéral quelques éléments nouveaux, notamment le manganèse, l'acide phosphorique, l'acide titanique et le fluor libre;

2° Nous avons perfectionné le procédé de Wöhler, pour l'extraction de la glucine de l'émeraude et donné, en outre, deux nouveaux traitements de cette émeraude au four électrique;

3° L'étude des propriétés de la glucine nous a permis de décrire un moyen nouveau de purification rapide de cet oxyde. La pureté du produit obtenu a pu être vérifiée spectralement;

4° Nous avons établi que, par une grande élévation de température, la glucine ne changeait pas notablement de densité, comme cela a été constaté pour la magnésie;

5° Les réducteurs métalliques et, en particulier, le magnésium ne réagissent pas sur la glucine; ce qui nous a conduit à rejeter l'existence de l'hydrure de glucinium de M. Winckler;

6° Nous avons réduit la glucine par le carbone, le silicium et le bore, et préparé deux nouveaux composés du glucinium, le carbure CGl^2 et le borocarbure $\text{C}^4\text{Bo}^6\text{Gl}^6$;

7° Le fluorure de glucinium anhydre, dont les conditions de formation n'étaient pas connues jusqu'ici, a été préparé et étudié;

8° L'action des corps simples halogènes et de leurs hydracides sur le carbure de glucinium nous a fourni un moyen de préparation des composés halogènes du glucinium et notamment de l'iodure, dont l'existence avait été seulement indiquée par Wöhler et par Debray;

9° L'étude de l'action du courant électrique sur les fluorures doubles du glucinium et des métaux alcalins nous a permis de préparer électrolytiquement ce métal à l'état de pureté;

10° Enfin, nous avons donné trois méthodes générales

de préparation des alliages du glucinium, que nous avons particulièrement appliquées à l'obtention des alliages du cuivre avec ce métal.

Vu et approuvé :

Paris, le 10 mai 1898.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
G. DARBOUX.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 10 mai 1898.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
GRÉARD.



SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Propriétés physiques du glucinium.

Vu et approuvé :

Paris, le 10 mai 1898.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

G. DARBOUX.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 10 mai 1898.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

GRÉARD.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS,
25888 Quai des Grands-Augustins, 55.
